Method for producing a slip layer which is resistant to corrosion and oxidation

Patent number:

DE19807636

Publication date:

1999-11-18

Inventor:

WYDRA GERHARD (DE); COSACK THOMAS (DE);

HINREINER WOLFGANG (DE)

Applicant:

MOTOREN TURBINEN UNION (DE)

Classification:

- international:

C23C10/30; C23C10/00; (IPC1-7): C23C10/28

- european:

C23C10/30

Application number: DE19981007636 19980223 Priority number(s): DE19981007636 19980223

Also published as:

WO9942633 (Ar EP1060282 (A1 US6440499 (B1 EP1060282 (B1

ES2175956T (T

Report a data error he

Abstract not available for DE19807636

Abstract of corresponding document: US6440499

A method for producing a corrosion-resistant and an oxidation-resistant coating on a component in which a slurry is formed by mixing a binder solution with (1) a base powder selected from the group consisting (a) MCrAlY wherein M is Ni or Co or both, (b) NiCrAl and (c) mixtures of (a) and (b) with (2) an added powder of Al, Pt, Pd, Si or mixtures thereof, each of the said powders having a grain size between 5 and 120 mum. The slurry is applied onto a component made of a superalloy based on nickel or cobalt. The slurry is hardened on the component to form a hardened slurry coating by heating the slurry to a temperature between room temperature and 450 DEG C., and the hardened slurry coating is heated, to produce diffusion thereof into the component, at a temperature between 750 DEG C. and 1250 DEG C.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



(19) BUNDESREPUBLIK **DEUTSCHLAND**

Patentschrift _® DE 198 07 636 C 1

⑤ Int. Cl.⁶: C 23 C 10/28



DEUTSCHES PATENT- UND **MARKENAMT** (21) Aktenzeichen:

198 07 636.3-45

② Anmeldetag:

23. 2.98

(3) Offenlegungstag:

Veröffentlichungstag

der Patenterteilung: 18. 11. 99

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73) Patentinhaber:

MTU Motoren- und Turbinen-Union München GmbH, 80995 München, DE

② Erfinder:

Wydra, Gerhard, 85764 Oberschleißheim, DE; Cosack, Thomas, Dr., 82024 Taufkirchen, DE; Hinreiner, Wolfgang, 73235 Weilheim, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

> 19741223A1 30 10 608 A1 DE CH 6 47 557 A5 EP 08 48 079 A1 FP 05 87 341 A1

- (9) Verfahren zum Herstellen einer korrosions- und oxidationsbeständigen Schlickerschicht
- Ein Verfahren zum Herstellen einer korrosions- und oxidationsbeständigen Schlickerschicht, mit den Schritten: a) Herstellen eines Schlickerwerkstoffs durch Mischen von einer Bindemittel-Lösung mit einem Al oder Cr enthaltenden Ausgangspulver und einem wenigstens ein Element aus Al, Pt, Pd oder Si enthaltenen Zugabepulver, wobei das Zugabepulver bei einem ausschließlich Al enthaltenden Ausgangspulver kein Al umfaßt, b) Auftragen des Schlickerwerkstoffs auf ein Bauteil, c) Aushärten der Schlickerschicht bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 450°C und
 - d) Wärmebehandeln zum Eindiffundieren der Schlickerschicht in das Bauteil bei Temperaturen von 750°C bis 1250° C. .



Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen einer korrosions- und oxidationsbeständigen Schlickerschicht.

Beim Betrieb von Bauteilen bei hohen Temperaturen sind deren freien Oberflächen stark korrodierenden und oxidierenden Bedingungen ausgesetzt. Beim Einsatz in Gasturbinen können derartige Bauteile z. B. aus einer Superlegierung auf Nickel- oder Kobaldbasis bestehen. Zum Schutz vor Korrosion, Oxidation oder Erosion werden die Bauteile mit Schichten versehen, die aus Metallpulvern hergestellt werden.

Bei einem bekannten Verfahren zum Herstellen einer Korrosions- und Oxidationsschutzschicht wird zunächst ein Metallpulver durch Plasmaspritzen od. dgl. auf ein Bauteil 15 aufgebracht. Anschließend wird die Schicht einer Alitierung ausgesetzt und abschließend aufgeglüht.

Nachteilig bei diesem Verfahren sind die vielen, verhältnismäßig aufwendigen und insbesondere im Hinblick auf das erforderliche Plasmaspritzen teuren Verfahrensschritte. 20

Aus der CH 647 557 A5 ist ein Verfahren zur Herstellung eines mit einer Deckschicht versehenen Gegenstands bekannt, bei dem die Deckschicht aus einer Auftragsschicht aus z. B. MCrAlY und einer mit Silicium angereicherten Schicht an der Oberfläche der Deckschicht besteht. Nachteilig dabei ist, daß die Auftragsschichten mit fertigungstechnisch aufwendigen und teuren Verfahren wie physikalische Dampfabscheidung und Plasmaspritzen oder anderen Hochtemperaturpulver-Auftragsverfahren hergestellt wird.

Die EP 0 587 341 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von hochtemperatur- und korrosionsbeständigen Verbundschichten, bei dem eine Schicht aus MCrAlY bevorzugt durch Plasmaspritzen auf das Substrat aufgebracht wird, die wahlweise chromiert werden kann und abschließend aluminisiert und mit einer Platin enthaltenen Schicht versehen wird. Die Herstellung der Verbundschicht ist aufgrund ihrer zahlreichen Schritte aufwendig. Zudem soll das Aufbringen der MCrAlY-Schicht durch das fertigungstechnisch teure Plasmaspritzen erfolgen.

Des weiteren offenbart die DE 197 41 223 A1 ein Verfahren zur Herstellung eines als Hitzesperre fungierenden Überzugselements, das für Bauteile einer Gasturbine verwendet werden soll und eine als Haftschicht fungierende Zwischenschicht, die aus einer Legierung aus MCrAlY besteht, und eine Keramikschicht umfaßt, die hauptsächlich aus stabilisiertem Zirkoniumoxid besteht. Das Aufbringen der keramischen Wärmedämmschicht soll mittels eines Plasma-Überzugsverfahrens oder eines Verfahrens zur chemischen Abscheidung aus der Dampfphase erfolgen.

Aus der EP 0 848 079 A1 ist eine oxidations- und korrosionsbeständige Schutzschicht sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung bekannt, bei dem in einem ersten Schritt eine Legierung mit offenen Poren aus wenigstens Chrom, Aluminium und einem Aktivator pulvermetallurgisch aufgebracht wird, in einem zweiten Schritt wenigstens ein Element aus der Reihe von Platin elektrolytisch aufgebracht wird und in einem dritten Schritt durch eine Wärmebehandlung die zweite Abscheidung in die erste unter Füllung der Poren eindiffundiert.

Ferner offenbart die OS 30 10 608 eine Superlegierungskomponente sowie eine Überzugszusammensetzung für Nickel, Kobalt und Eisen enthaltenden Superlegierungen, welche zum Schutz gegen Oxidation und Korrosion mit speziellen Gew.-% aus Chrom, Aluminium und einer wenigstens Tantal und Wolfram oder Mangan enthaltenden Metallmischung und einem wenigstens Nickel, Kobalt oder Eisen enthaltenden Rest besteht, wobei die Überzugszusammensetzung durch das fertigungstechnisch teure Plasma-

spritzen oder alternativ durch Dampfabscheidung aufgebracht wird.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zum Herstellen einer Schlickerschicht der eingangs beschriebenen Gattung zu schaffen, das möglichst einfach und kostengünstig durchzuführen ist.

Die Lösung der Erfindung ist erfindungsgemäß durch die Schritte gekennzeichnet:

- a) Herstellen eines Schlickerwerkstoffs durch Mischen von einer Bindemittel-Lösung mit einem Al oder Cr enthaltenden Ausgangspulver und einem wenigstens ein Element aus Al, Pt, Pd oder Si enthaltenen Zugabepulver, wobei das Zugabepulver bei einem ausschließlich Al enthaltenden Ausgangspulver kein Al umfaßt
- b) Auftragen des Schlickerwerkstoffs auf ein Bauteil,
- c) Aushärten der Schlickerschicht bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 450°C und
- d) Wärmebehandeln zum Eindiffundieren der Schlikkerschicht in das Bauteil durch eine Wärmebehandlung bei Temperaturen von 750°C bis 1250°C.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß durch das Zumischen von Zugabepulver zum Ausgangspulver ein ähnlicher Effekt wie z. B. beim klassischen Alitieren plasmagespritzter Schichten auftritt, das verhältnismäßig teure Plasmaspritzen und der Alitierprozeß jedoch entfällt. Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich sowohl zur Herstellung von Schutzschichten auf Neu- als auch auf Reparaturteilen einsetzen.

Es hat sich gezeigt, daß durch Diffusionsvorgänge zwischen dem Ausgangs- und Zugabepulver bzw. -werkstoff die Korrosions-, Oxidations- und Erosionsbeständigkeit der Schlickerschicht deutlich verbessert wird.

In einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht das Al oder Cr enthaltende Ausgangspulver aus MCrAlY und/oder NiAl und/oder NiCrAl und/oder Al und/oder Cr, so daß sich mit derartigen Metallpulvern Schichten mit guten Korrosionsschutzeigenschaften herstellen lassen.

Beim Einsatz von MCrAiY als Ausgangspulver umfaßt M bevorzugt wenigstens ein Element aus Ni, Co oder Fe.

Bevorzugt weist sowohl das Ausgangs- als auch das Zugabepulver eine Korngrößenverteilung von 5 bis 120 µm.

Der Schlickerwerkstoff wird bevorzugt mit einem Pinsel, einer Spritzpistole, durch Tauchen oder ein anderes geeignetes Verfahren auf das Bauteil aufgetragen, wodurch sich im Vergleich zum Plasmaspritzen deutliche Kostenvorteile erzielen lassen.

Bei einer zweckmäßigen Ausgestaltung des Verfahrens wird die Schlickerschicht etwa 2 Stunden lang wärmebehandelt, wobei dieses bevorzugt in einer Schutzgasatmosphäre, z. B. in Argon, oder im Vakuum durchgeführt werden kann.

Bevorzugt macht das Zugabepulver bis zu 35 Gew.-% des Gesamtgewichts aus Ausgangspulver und Zugabepulver aus

Im folgenden wird die Erfindung anhand eines Beispiels näher erläutert.

Bei einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht das Ausgangspulver aus MCrAlY und das Zugabepulver aus Al. Bei dem MCrAlY steht das M für eine Mischung aus Ni und Co. Zur Herstellung des Schlickerwerkstoffs werden 75 Gew.-% MCrAlY und 25 Gew.-% Al bezogen auf das Gesamtgewicht aus Ausgangs- und Zugabepulver gemischt. Zugemischt wird ferner ein anorganisches Bindemittel bzw. eine Bindemittel-Lösung, wie z. B. eine 30%-ige Chromphosphat-Lösung.



15

4

Zur Herstellung der Schlickerschicht wird der so gemischte Schlickerwerkstoff auf ein Bauteil, das gegen Korrosion und Oxidation geschützt werden soll, wie z. B. eine Turbinenschaufel einer Gasturbine, mit einem Pinsel aufgetragen. Das Bauteil kann z. B. aus einer Superlegierung auf Nickel- und Kobaltbasis bestehen. Aufgrund des anorganischen Bindemittels erfolgt eine Aushärtung bei 350°C.

Abschließend wird die Schlickerschicht bei einer Temperatur von 1060°C wärmebehandelt, um ein Eindiffundieren der Schlickerschicht in das Bauteil zu erreichen. Die Wärmebehandlung erfolgt 2 Stunden lang in einer Argonatmosphäre. Je nach Anwendungsfall könnte die Wärmebehandlung alternativ auch im Vakuum oder in einer Normalatmosphäre erfolgen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer korrosions- und oxidationsbeständigen Schlickerschicht, gekennzeichnet durch die Schritte

a) Herstellen eines Schlickerwerkstoffs durch Mischen von einer Bindemittel-Lösung mit einem Al oder Cr enthaltenden Ausgangspulver und einem wenigstens ein Element aus Al, Pt, Pd oder Si umfassenden Zugabepulver, wobei das Zugabepulver bei einem ausschließlich Al enthaltenden Ausgangspulver kein Al umfaßt,

b) Auftragen des Schlickerwerkstoffs auf ein Bauteil.

c) Aushärten der Schlickerschicht bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 450°C und

- d) Wärmebehandeln zum Eindiffundieren der Schlickerschicht in das Bauteil bei Temperaturen von 750°C bis 1250°C.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeich- 35 net, daß das Al oder Cr enthaltende Ausgangspulver aus MCrAlY und/oder NiAl und/oder NiCrAl und/oder Al und/oder Cr besteht.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangspulver aus MCrAlY besteht und 40 M wenigstens ein Element aus Ni, Co oder Fe umfaßt.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Pulver jeweils eine Korngrößenverteilung von 5 bis 120 µm aufweisen.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Auftragen des Schlickerwerkstoffs mit einem Pinsel, einer Spritzpistole oder durch Tauchen erfolgt.

- 6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Schlickerwerkstoff auf ein Bauteil aus einer Superlegierung auf Nickel- oder Kobaltbasis aufgetragen wird.
- 7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die SS Wärmebehandlung im Vakuum durchgeführt wird.
- 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt wird.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung über etwa 2 Stunden durchgeführt wird.

- Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das 65 Bindemittel organisch oder anorganisch ist.
- 11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Zug-

abepulver bis zu 35 Gew.-% des Gesamtgewichts aus Ausgangs- und Zugabepulver ausmacht.



- Leerseite -